

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AN

(11)Publication number : 10-106579

(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/62

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-275440

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 25.09.1996

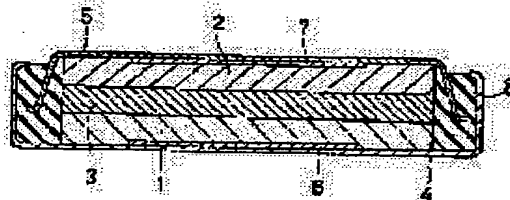
(72)Inventor : SUNAKAWA TAKUYA
FUJIMOTO HIROYUKI
JINNO MARUO
YAMAZAKI MIKIYA
NOMA TOSHIYUKI
NISHIO KOJI

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the self life in the charged condition by adding one or two or more kinds of organic compounds, which are respectively expressed with a specified formula, to a positive electrode, in which compound oxide of lithium and transition metal is used as the active material, at a specified quantity in relation to the compound oxide.

SOLUTION: LiOH, Ni(OH)₂ and Co(OH)₂ are mixed at 2:1:1 of mole ratio, and this mixture is heat treated at 750° C so as to obtain the compound oxide, which is expressed with a formula LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂, as the positive electrode active material. This compound oxide is crushed so as to obtain the powder, and 10wt.% NMP solution at 0.1 mole part of chloranil (2,3,5,6- tetrachlorobenzoquinone) is added for mixing to the powder at 100 mole parts, and dried at 60° C in the vacuum condition for five hours so as to eliminate NMP. This compound oxide, acetylene black, polyvinylidene fluoride are mixed at 90:6:4 of weight ratio so as to adjust the positive electrode mix, and after pressurizing this mix for forming, it is processed in the vacuum condition at 250° C so as to obtain a positive electrode.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 10 - 106579

(43) 公開日 平成 10 年 (1998) 4 月 24 日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H01M 4/62			H01M 4/62	Z
4/02			4/02	C
10/40			10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平 8 - 275440

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 9 月 25 日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 砂川 拓也

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 藤本 洋行

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

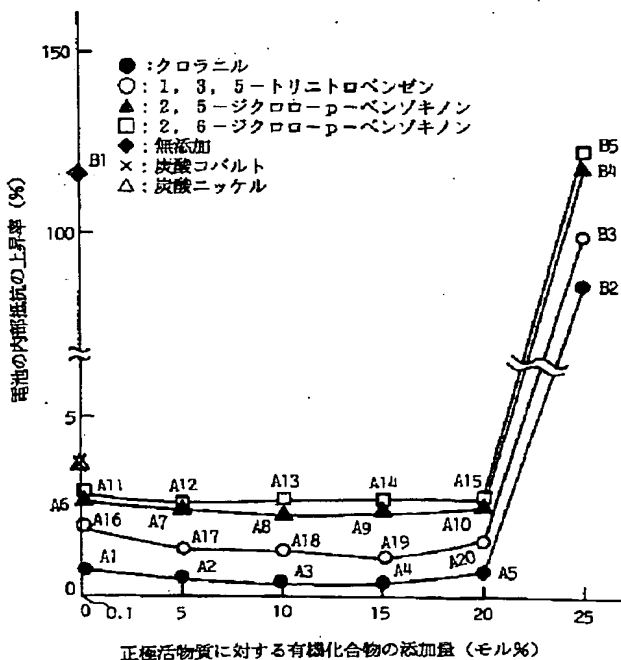
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

(57) 【要約】

【構成】 リチウムと遷移金属との複合酸化物に、複合酸化物から放出される酸素ラジカルを捕捉する機能を有する特定の有機化合物が所定量添加されている。

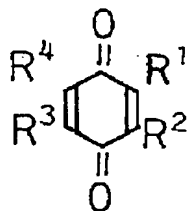
【効果】 充電状態で保存した場合に電解液の分解が起こりにくく、電池の内部抵抗の上昇が小さいため、本発明電池は充電状態での保存特性に優れる。



【特許請求の範囲】

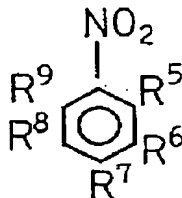
【請求項1】リチウムと遷移金属との複合酸化物を活性とする正極を備えるリチウム二次電池であって、下記化1、化2、化3、化4、化5又は化6で表される有機化合物の1種又は2種以上が、前記複合酸化物100モル部に対して、総量で0.1～20モル部添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【化1】



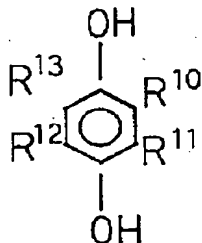
【化1中、R¹～R⁴は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基である。】

【化2】



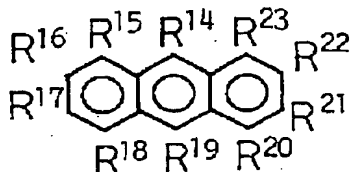
【化2中、R⁵～R⁸は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、炭化水素基、カルボキシル基又はアルデヒド基である。】

【化3】



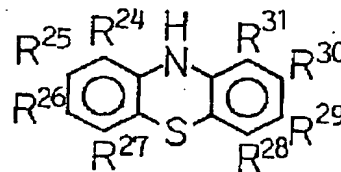
【化3中、R¹⁰～R¹³は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基又は炭化水素基である。】

【化4】



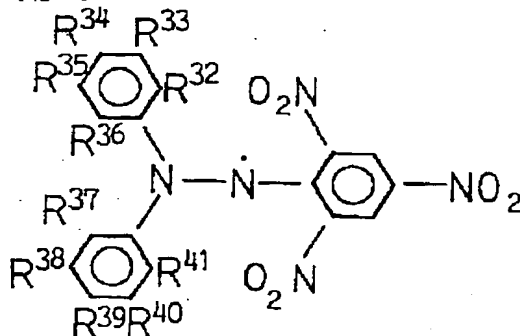
【化4中、R¹⁴～R²³は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基又は炭化水素基である。】

【化5】



【化5中、R²⁴～R³¹は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又は炭化水素基である。】

【化6】



【化6中、R³²～R⁴¹は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又は炭化水素基である。】

【請求項2】リチウムと遷移金属との複合酸化物を活性とする正極を備えるリチウム二次電池であって、p-ベンゾキノン、2,5-ジクロロ-p-ベンゾキノン、2,6-ジクロロ-p-ベンゾキノン、クロラニル、メチル-p-ベンゾキノン、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、メトキシ-p-ベンゾキノン、ニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、1-クロロ-3-ニトロベンゼン、p-ニトロ安息香酸、ピクリン酸、ヒドロキノン、フェノチアジン、p-ニトロソジフェニルアミン、p-ニトロソジメチルアニリン、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びアントラセンから選ばれた有機化合物の1種又は2種以上が、前記複合酸化物100モル部に対して、総量で0.1～20モル部添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項3】リチウムと遷移金属との複合酸化物を活性とする正極を備えるリチウム二次電池であって、フェノチアジン、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びクロラニルから選ばれた有機化合物の1種又は2種以上が、前記複合酸化物100モル部に対して、総量で0.1～20モル部添加されていることを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項4】前記有機化合物は、当該有機化合物の有機溶液に前記複合酸化物を添加混合した後、有機溶媒を乾燥除去する方法により、前記複合酸化物に添加されたものである請求項1～3のいずれかに記載のリチウム二次

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を正極活物質とする正極を備えるリチウム二次電池に係わり、詳しくは充電状態における保存特性を改善することを目的とした、正極の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、正極活物質として金属酸化物を用いたリチウム二次電池が、高エネルギー密度電池として注目されている。

【0003】而して、金属酸化物としては、LiとCo、Ni、Fe、Mn、Cu等の遷移金属との複合酸化物（リチウム-遷移金属複合酸化物）がよく知られている。

【0004】しかしながら、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池は、充電状態（リチウムが放出された状態）では、遷移金属の酸化数が上昇しているため、充電状態で保存中に、リチウム-遷移金属複合酸化物が酸素（酸素イオンや酸素ラジカルと考えられる）を放出して電解液を酸化分解し、その分解生成物が正極活物質の粒子表面を覆うため、電池の内部抵抗が上昇し、容量劣化を招いていた。

【0005】この問題を解決するべく、特開平7-192721号公報では、コバルト、ニッケル等の金属の塩又は水酸化物をリチウム-遷移金属複合酸化物に添加することが提案されているが、これらを正極剤中に均一に分散させることが困難なため、十分な効果は挙げられていないのが実情である。

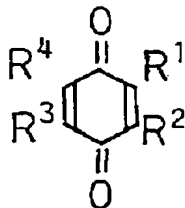
【0006】本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであって、充電状態における保存特性に極めて優れた、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係るリチウム二次電池（本発明電池）は、リチウムと遷移金属との複合酸化物を活物質とする正極を備えるリチウム二次電池であって、下記化7、化8、化9、化10、化11又は化12で表される有機化合物の1種又は2種以上が、前記複合酸化物100モル部に対して、総量で0.1～20モル部添加されているものである。

【0008】

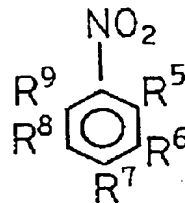
【化7】



【0009】〔化7中、R¹～R⁴は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子又は炭化水素基である。〕

【0010】

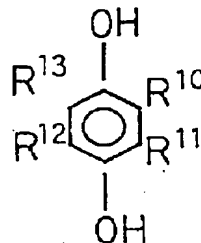
【化8】



【0011】〔化8中、R¹～R⁹は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基、炭化水素基、カルボキシル基又はアルデヒド基である。〕

【0012】

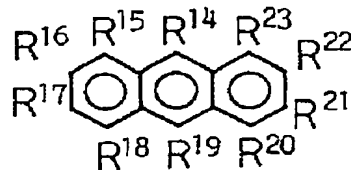
【化9】



【0013】〔化9中、R¹⁰～R¹³は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基又は炭化水素基である。〕

【0014】

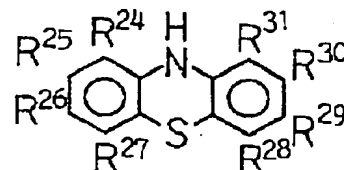
【化10】



【0015】〔化10中、R¹⁴～R²³は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、水酸基又は炭化水素基である。〕

【0016】

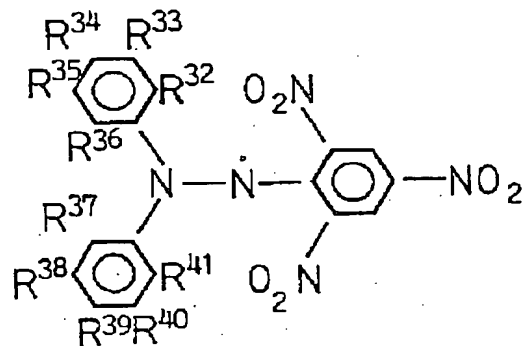
【化11】



【0017】〔化11中、R²⁴～R³¹は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又は炭化水素基である。〕

【0018】

【化12】



【0019】〔化12中、 $R^{31} \sim R^{41}$ は、各独立して、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基又は炭化水素基である。〕

【0020】上記各式中の炭化水素基としては、炭素数1～4のアルキル基が最も好ましい。

【0021】リチウムと遷移金属との複合酸化物としては、Liと、Co、Ni、Fe、Mn及びCuから選ばれた少なくとも一種の遷移金属との複合酸化物が例示される。その代表的な具体例としては、 $LiNi_xO_{1-x}$ 、 CoO 、 $(0 \leq x \leq 1)$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiFeO_2$ 、 $LiCuO_2$ が挙げられる。

【0022】有機化合物の具体例としては、p-ベンゾキノン、2,5-ジクロロ-p-ベンゾキノン、2,6-ジクロロ-p-ベンゾキノン、クロラニル、メチル-p-ベンゾキノン、2,5-ジメチル-p-ベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、メトキシ-p-ベンゾキノン、ニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、1,3,5-トリニトロベンゼン、1-クロロ-3-ニトロベンゼン、p-ニトロ安息香酸、ピクリン酸、ヒドロキノン、フェノチアジン、p-ニトロソジフェニルアミン、p-ニトロソジメチルアニリン、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びアントラセンが挙げられる。これらは、ラジカル重合における禁止剤として知られているものである。なかでも、充電状態での保存特性を改善する上で最も好ましい有機化合物は、フェノチアジン、1,1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル及びクロラニルである。上記の有機化合物は、必要に応じて2種以上を添加してもよい。

【0023】有機化合物の添加量は、複合酸化物100モル部に対して、0.1～20モル部に規制される。添加量が0.1モル部未満の場合は、十分な添加効果が得られず、一方添加量が20モル部を超えた場合は、添加せる有機化合物の電子伝導性が総じて低いため、及び、正極活物質粒子同士の接触面積の減少によりリチウムイオンの拡散が阻害されるため、電池の内部抵抗が大きくなる。有機化合物を2種以上添加する場合も、それらの総量（トータルのモル数）を、複合酸化物100モル部に対して、0.1～20モル部に規制する必要がある。

【0024】複合酸化物に対する有機化合物の好適な添

加方法としては、有機化合物を有機溶媒に溶かした有機溶液に複合酸化物を添加混合した後、常圧乾燥又は減圧乾燥して有機溶媒を除去する方法が挙げられる。有機化合物を有機溶媒に溶かした状態で複合酸化物と混合することにより、有機化合物と複合酸化物とを均一に混合することができ、酸素ラジカルを捕捉する効果を高めることができる。

【0025】有機溶媒は、有機化合物を溶かすことができ、常圧乾燥又は減圧乾燥することにより容易に蒸散するものであれば特に制限されない。かかる有機溶媒の具体例としては、ベンゼン、トルエン、o-, m-又はp-キシレン、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレンカーボネートなどの環状化合物、及び、アセトン、ブタノン、メチルエチルケトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、塩化メチレン、ジクロロメタン、クロロホルム、メタノール、エタノールなどの極性を有する鎖状化合物が挙げられる。

【0026】本発明は、Liと特定の遷移金属との複合酸化物を正極活物質とするリチウム二次電池の充電状態における保存特性を、特定の有機化合物を正極活物質に添加することにより改善したものである。それゆえ、負極材料、電解液など、電池を構成する他の部材については従来リチウム二次電池用として提案され、或いは実用されている種々の材料を特に制限なく用いることが可能である。

【0027】負極材料としては、リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質及び金属リチウムが挙げられる。リチウムイオンを電気化学的に吸蔵及び放出することが可能な物質としては、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-鉛合金等のリチウム合金及び黒鉛、コークス等の炭素材料が例示される。

【0028】電解液としては、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状炭酸エステルと、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタンなどの低沸点溶媒との混合溶媒に、LiPF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃などの溶質（電解

質)を溶かした溶液が例示される。

【0029】本発明電池においては、添加せる有機化合物が、複合酸化物が放出した遊離の酸素ラジカルを捕捉して、これを安定化するため、電解液が酸化分解しにくくなり、正極表面への分解生成物の析出量が減少する。それゆえ、本発明電池は充電状態で保存した場合でも、内部抵抗が上昇しにくい。

【0030】

【実施例】本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0031】(実施例1)扁平型のリチウム二次電池(本発明電池)を作製した。

【0032】〔正極の作製〕 LiOH と、 Ni(OH) と、 Co(OH) とをモル比2:1:1で乳鉢にて混合した後、この混合物を乾燥空気雰囲気下にて、750°Cで20時間熱処理し、式: $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ で表される正極活性物質としての複合酸化物を得た。この複合酸化物を石川式はいかい乳鉢中で粉碎して、平均粒径5 μm の粉末とし、この粉末100モル部に対してクロラニル(2, 3, 5, 6-テトラクロロベンゾキノ)0.1モル部の10重量% NMP溶液を添加混合し、60°Cで5時間真空乾燥して、NMPを除去した。

【0033】次いで、このようにして得たクロラニルが添加された複合酸化物粉末と、導電剤としてのアセチレンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:6:4で混合して正極合剤を調製し、この正極合剤を2トン/cm²の圧力で直径20mmの円板状に加圧成型した後、250°Cで2時間真空下にて熱処理して正極を作製した。

【0034】〔負極の作製〕リチウム-アルミニウム合金の圧延板を直径20mmの円盤状に打ち抜いて負極を作製した。

【0035】〔電解液の調製〕エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットル溶かして非水電解液を調製した。

【0036】〔電池の作製〕以上の正極、負極及び電解液を用いて扁平型の本発明電池A1を作製した(電池寸法:直径24.0mm、厚み3.0mm)。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微多孔膜(ヘキストセラニーズ社製、商品名「ジュラガード」)を使用した。

【0037】図1は、作製した本発明電池A1を模式的に示す断面図であり、同図に示す本発明電池A1は、正極1、負極2、これら両極1、2を互いに離間するセパレータ3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などが

らなる。

【0038】正極1及び負極2は、電解液を含浸したセパレータ3を介して対向して正極缶4及び負極缶5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0039】(実施例2~5)複合酸化物100モル部に対するクロラニルの添加量を、5モル部、10モル部、15モル部又は20モル部としたこと以外は実施例1と同様にして正極を作製し、次いでこれらの正極を用いて、順に本発明電池A2(クロラニルの添加量:5モル部)、A3(クロラニルの添加量:10モル部)、A4(クロラニルの添加量:15モル部)、A5(クロラニルの添加量:20モル部)を作製した。

【0040】(実施例6~10)クロラニルに代えて2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノを用いたこと以外は実施例1~5と同様にして正極を作製し、次いでこれらの正極を用いて、順に本発明電池A6(2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:0.1モル部)、A7(2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:5モル部)、A8(2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:10モル部)、A9(2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:15モル部)、A10(2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:20モル部)を作製した。

【0041】(実施例11~15)クロラニルに代えて2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノを用いたこと以外は実施例1~5と同様にして正極を作製し、次いでこれらの正極を用いて、順に本発明電池A11(2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:0.1モル部)、A12(2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:5モル部)、A13(2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:10モル部)、A14(2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:15モル部)、A15(2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノの添加量:20モル部)を作製した。

【0042】(実施例16~20)クロラニルに代えて1, 3, 5-トリニトロベンゼンを用いたこと以外は実施例1~5と同様にして正極を作製し、次いでこれらの正極を用いて、順に本発明電池A16(1, 3, 5-トリニトロベンゼンの添加量:0.1モル部)、A17(1, 3, 5-トリニトロベンゼンの添加量:5モル部)、A18(1, 3, 5-トリニトロベンゼンの添加量:10モル部)、A19(1, 3, 5-トリニトロベンゼンの添加量:15モル部)、A20(1, 3, 5-トリニトロベンゼンの添加量:20モル部)を作製した。

【0043】(比較例1)複合酸化物にクロラニルを添

加混合しなかったこと以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、次いでこの正極を用いて、比較電池 B 1 を作製した。

【0044】（比較例 2）複合酸化物に対するクロラニルの添加量を 25 モル部としたこと以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、次いでこの正極を用いて、比較電池 B 2 を作製した。

【0045】（比較例 3）複合酸化物に対する 2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノンの添加量を 25 モル部としたこと以外は実施例 6 と同様にして正極を作製し、次いでこの正極を用いて、比較電池 B 3 を作製した。

【0046】（比較例 4）複合酸化物に対する 2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノンの添加量を 25 モル部としたこと以外は実施例 11 と同様にして正極を作製し、次いでこの正極を用いて、比較電池 B 4 を作製した。

【0047】（比較例 5）複合酸化物に対する 1, 3, 5-トリニトロベンゼンの添加量を 25 モル部としたこと以外は実施例 16 と同様にして正極を作製し、次いでこの正極を用いて、比較電池 B 5 を作製した。

【0048】（比較例 6）実施例 1 と同様にして得た式：LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ で表される複合酸化物の

平均粒径 5 μm の粉末 100 モル部に、炭酸コバルト 5 モル部を添加混合した。このようにして得た炭酸コバルトが添加された複合酸化物を、クロラニルが添加された複合酸化物に代えて使用したこと以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、次いでこの正極を用いて、比較電池 C 1 を作製した。

【0049】（比較例 7）実施例 1 と同様にして得た式：LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ で表される複合酸化物の平均粒径 5 μm の粉末 100 モル部に、炭酸ニッケル 5 モル部を添加混合した。このようにして得た炭酸ニッケルが添加された複合酸化物を、クロラニルが添加された複合酸化物に代えて使用したこと以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、次いでこの正極を用いて、比較電池 C 2 を作製した。

【0050】表 1 に、本発明電池 A 1 ~ A 20 及び比較電池 B 1 ~ B 5, C 1, C 2 の各正極の作製において複合酸化物に添加した有機化合物又は炭酸塩の種類及び添加量（モル部）を示す。

【0051】

【表 1】

電池	添加した有機化合物又は炭酸塩	添加量 (モル部)
B 1	なし	無添加
A 1	クロラニル	0.1
A 2	"	5
A 3	"	10
A 4	"	15
A 5	"	20
B 2	"	25
A 6	2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノン	0.1
A 7	"	5
A 8	"	10
A 9	"	15
A 10	"	20
B 3	"	25
A 11	2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノン	0.1
A 12	"	5
A 13	"	10
A 14	"	15
A 15	"	20
B 4	"	25
A 16	1, 3, 5-トリニトロベンゼン	0.1
A 17	"	5
A 18	"	10
A 19	"	15
A 20	"	20
B 5	"	25
C 1	炭酸コバルト	5
C 2	炭酸ニッケル	5

【0052】（保存特性）各電池を 0.25 mA で 4.50 25 V まで充電した後、80 °C で 30 日間保存した場合

合の保存特性を調べた。結果を図 2 に示す。保存特性は電池の内部抵抗の上昇率(%)で評価した。内部抵抗の上昇率は、1 kHz の交流電流を電池に流して、保存前後の電池の内部抵抗(インピーダンス)を求め、それらを下式に代入して算出した。

【0053】電池の内部抵抗の上昇率(%) = { (保存後の内部抵抗 - 保存前の内部抵抗) / 保存前の内部抵抗 } × 100

【0054】図 2 は、各電池の保存特性を、縦軸に電池の内部抵抗の上昇率(%)を、また横軸に正極活物質(複合酸化物)に対する有機化合物又は炭酸塩の添加量(モル%)をとって示したグラフであり、同図に示すように本発明電池 A 1 ~ A 20 は電池の内部抵抗の上昇率が 5 % より低いのにに対して、比較電池 B 1 ~ B 5 は電池の内部抵抗の上昇率が極めて高い。このことから、充電状態で保存したときの電池の内部抵抗の上昇が、クロラニル、2, 5-ジクロロ-p-ベンゾキノン、2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノン又は 1, 3, 5-トリニトロベンゼンを複合酸化物 100 モル部に対して 0. 1 ~ 20 モル部添加することにより大幅に抑制されることが分かる。特に、クロラニルを添加した本発明電池 A 1 ~ A 5 は電池の内部抵抗の上昇率が極めて低いことから、この中では、クロラニルが好ましいことが分かる。比較

電池 C 1, C 2 は、有機化合物を添加しなかった比較電池 B 1 に比べると充電状態での保存特性に極めて優れているが、炭酸塩と複合酸化物との均一な混合ができなかったため、本発明電池 A 1 ~ A 20 に比べると充電状態での保存特性が良くない。

【0055】(実施例 21 ~ 38) クロラニルに代えて、p-ベンゾキノン、メチル-p-ベンゾキノン、2, 5-ジメチル-p-ベンゾキノン、テトラメチルベンゾキノン、メトキシ-p-ベンゾキノン、ニトロベンゼン、o-ジニトロベンゼン、m-ジニトロベンゼン、p-ジニトロベンゼン、1-クロロ-3-ニトロベンゼン、p-ニトロ安息香酸、ピクリン酸、ヒドロキノン、フェノチアジン、p-ニトロソジフェニルアミン、p-ニトロソジメチルアニリン、1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル又はアントラセンを、複合酸化物 100 モル部に対して 5 モル部用いたこと以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、次いでこれらの正極を用いて、順に本発明電池 A 21 ~ A 38 を作製した。

【0056】表 2 に、本発明電池 A 21 ~ A 38 の各正極の作製において複合酸化物に添加した有機化合物の種類及び添加量(モル部)を示す。

【0057】

【表 2】

電池	添加した有機化合物	添加量 (モル部)
A 21	p-ベンゾキノン	5
A 22	メチル-p-ベンゾキノン	5
A 23	2, 5-ジメチル-p-ベンゾキノン	5
A 24	テトラメチルベンゾキノン	5
A 25	メトキシ-p-ベンゾキノン	5
A 26	ニトロベンゼン	5
A 27	o-ジニトロベンゼン	5
A 28	m-ジニトロベンゼン	5
A 29	p-ジニトロベンゼン	5
A 30	1-クロロ-3-ニトロベンゼン	5
A 31	p-ニトロ安息香酸	5
A 32	ピクリン酸	5
A 33	ヒドロキノン	5
A 34	フェノチアジン	5
A 35	p-ニトロソジフェニルアミン	5
A 36	p-ニトロソジメチルアニリン	5
A 37	1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジル	5
A 38	アントラセン	5

【0058】(保存特性) 先と同様にして、各電池の保存特性を調べた。結果を図 3 に示す。図 3 は、各電池の保存特性を、縦軸に電池の内部抵抗の上昇率(%)を、また横軸に有機化合物の種類をとって示したグラフである。なお、図 3 中には、本発明電池 A 2, A 7, A 12, A 17, A 22 及び比較電池 B 1, C 1, C 2 の結果も示してある。

【0059】図 3 に示すように、本発明電池 A 2, A 2

3, A 25 の内部抵抗の上昇率が特に低い。この事実から、充電状態での保存特性を改善する上で、クロラニル、フェノチアジン又は 1, 1-ジフェニル-2-ピクリルヒドラジルを添加することが特に好ましいことが分かる。

【0060】(実施例 39 ~ 47) クロラニルに代えて、ニトロベンゼンとピクリン酸とのモル比 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 6 : 4, 5 : 5, 4 : 6, 3 : 7,

2 : 8 又は 1 : 9 の混合物を、複合酸化物 100 モル部に対して 5 モル部用いたこと以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、次いでこれらの正極を用いて、順に本発明電池 A 39 ~ A 47 を作製した。

【0061】表 3 に、本発明電池 A 39 ~ A 47 の各正

電池	ニトロベンゼンとピクリン酸のモル比	添加量 (モル部)
A 39	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 9 : 1	5
A 40	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 8 : 2	5
A 41	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 7 : 3	5
A 42	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 6 : 4	5
A 43	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 5 : 5	5
A 44	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 4 : 6	5
A 45	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 3 : 7	5
A 46	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 2 : 8	5
A 47	ニトロベンゼン : ピクリン酸 = 1 : 9	5

【0063】〔保存特性〕先と同様にして、各電池の保存特性を調べた。結果を図 4 に示す。図 4 は、各電池の保存特性を、縦軸に電池の内部抵抗の上昇率(%)を、また横軸にニトロベンゼンとピクリン酸とのモル比をとって示したグラフである。なお、図 4 中には、本発明電池 A 26、A 32 の結果も図 3 より転記して示してある。

【0064】図 4 に示すように、ニトロベンゼンとピクリン酸との混合物を添加した場合は、それぞれの有機化合物が有する内部抵抗抑制レベルが、混合比に応じて平均化されることが分かる。

【0065】(実施例 48 ~ 51) クロラニルに代えて、ニトロベンゼンとピクリン酸とのモル比 1 : 1 の混合物を、複合酸化物 100 モル部に対して、0.1 モル部、10 モル部、15 モル部、20 モル部用いたこと以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、次いでこれらの正極を用いて、順に本発明電池 A 48 ~ A 51 を作製した。

【0066】(比較例 8) クロラニルに代えて、ニトロベンゼンとピクリン酸とのモル比 1 : 1 の混合物を、複合酸化物 100 モル部に対して、25 モル部用いたこと以外は実施例 1 と同様にして正極を作製し、次いでこの正極を用いて、比較電池 B 6 を作製した。

【0067】〔保存特性〕先と同様にして、各電池の保存特性を調べた。結果を図 5 に示す。図 5 は、各電池の保存特性を、縦軸に電池の内部抵抗の上昇率(%)を、また横軸に有機化合物の添加量(モル部)をとって示したグラフである。なお、図 5 中には、本発明電池 A 43 及び比較電池 B 1 の結果もそれぞれ図 4 及び図 2 より転記して示してある。

【0068】図 5 より、ニトロベンゼンとピクリン酸との混合物を添加する場合も、添加する有機化合物の総量を、複合酸化物 100 モル部に対して、0.1 ~ 20 モル部としたときに、充電状態で保存したときの電池の内

極の作製において複合酸化物に添加したニトロベンゼンとピクリン酸とのモル比及び添加量(モル部)を示す。

【0062】

【表 3】

部抵抗の上昇が顕著に抑制されることが分かる。

【0069】叙上の実施例では、本発明を扁平型電池に適用する場合を例に挙げて説明したが、本発明は電池形状に特に制限はなく、円筒型、角型など、他の種々の形状のリチウム二次電池に適用し得るものである。

【0070】また、実施例では複合酸化物として LiN i . . . C o . . . O : を用いたが、本発明で特定する他の複合酸化物を用いた場合においても実施例と同様に充電状態で保存特性に優れたリチウム二次電池が得られることを確認した。

【0071】なお、本発明者らは電池系内のガスの発生は主に電解液の分解によるものと考えたが、結着剤の分解によるガスの発生も考えられる。本発明による保存特性の向上が、後者のガスの発生をも抑制したことによるものであるとすれば、本発明は液体電解質電池に限らず固体電解質電池にも適用可能と考えられる。

【0072】

【発明の効果】リチウムと遷移金属との複合酸化物に特定の有機化合物が添加されているので、充電状態で保存した場合に電解液の分解が起こりにくく、電池の内部抵抗の上昇が小さいため、本発明電池は充電状態で保存特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明電池の断面図である。

【図 2】本発明電池及び比較電池の保存特性を示すグラフである。

【図 3】本発明電池及び比較電池の保存特性を示すグラフである。

【図 4】本発明電池の保存特性を示すグラフである。

【図 5】本発明電池及び比較電池の保存特性を示すグラフである。

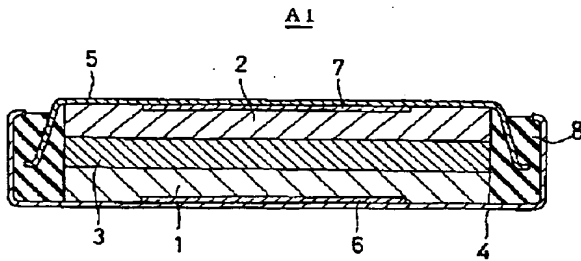
【符号の説明】

A 1 本発明電池

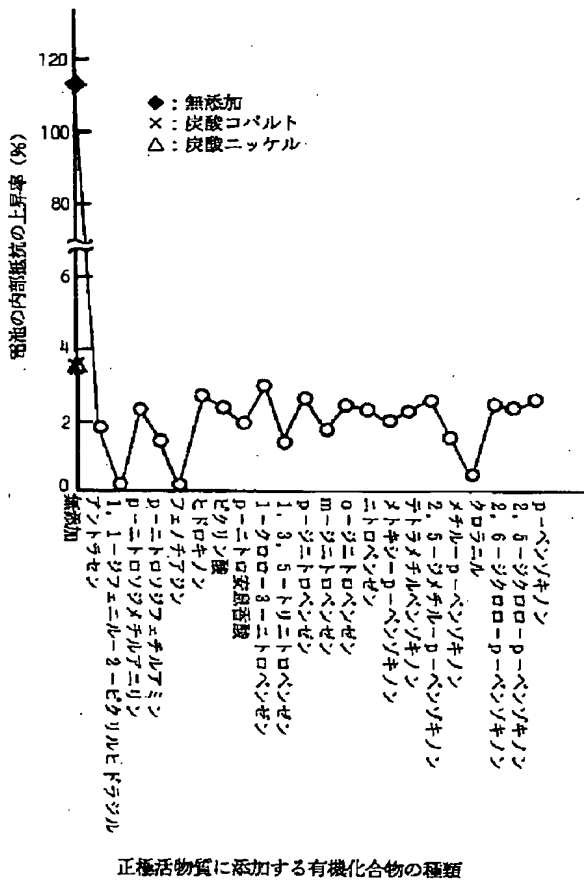
1 正極

2 負極

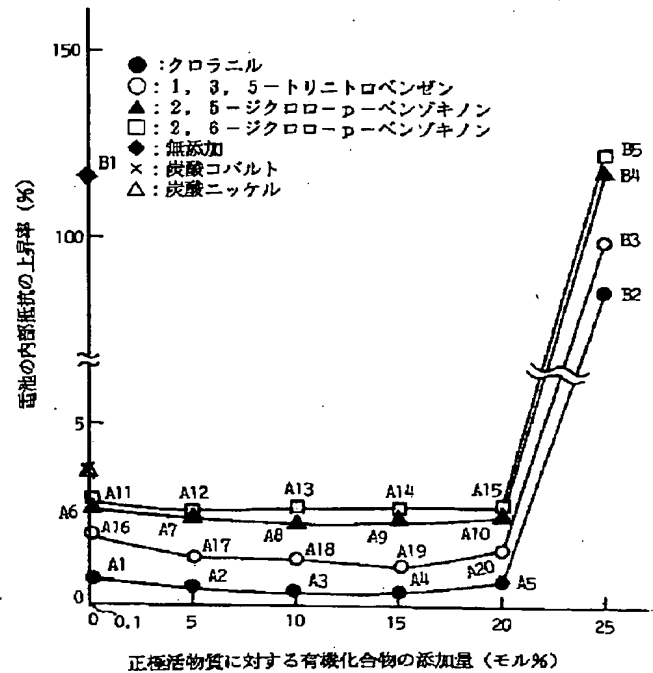
【図 1】



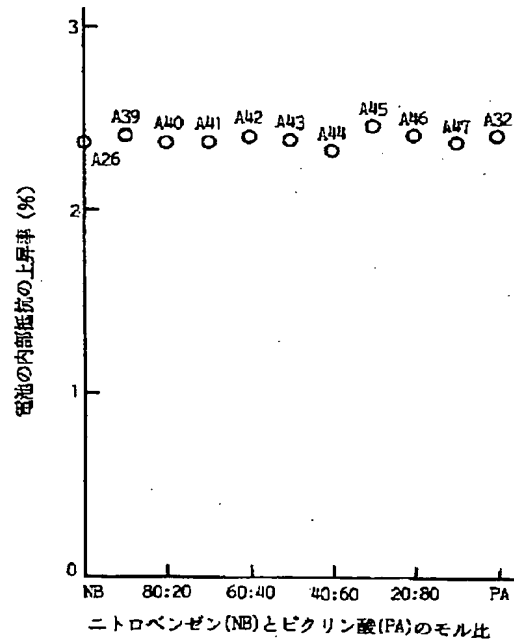
【図 3】



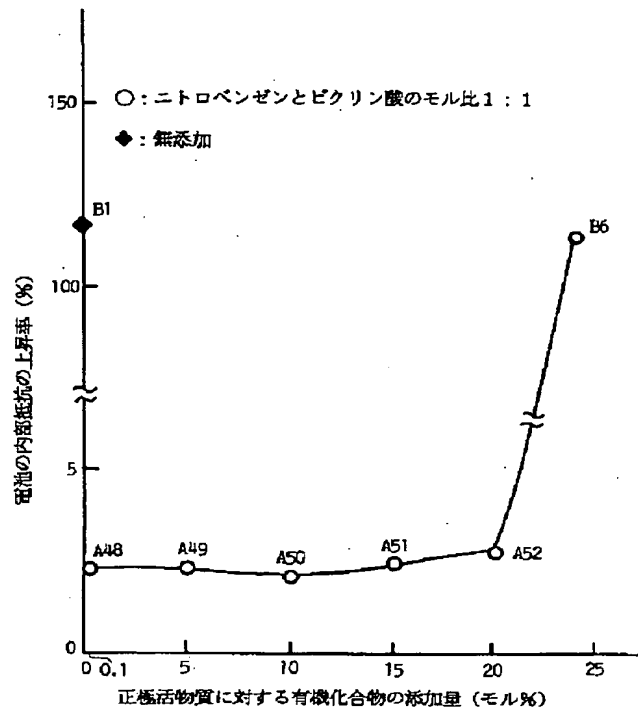
【図 2】



【図 4】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72) 発明者 山崎 幹也
大阪府守口市京阪本道 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内
- (72) 発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本道 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内
- (72) 発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本道 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内